

## ФИЗИКА

УДК 535; 536; 538.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗМАЛЫВАНИЕМ

С.В. КОНЯХИН, д-р физ.-мат. наук Е.Д. ЭЙДЕЛЬМАН

(Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия)

Представлено математическое моделирование полученных размалыванием алмазных частиц размером 4...10 нм и их агрегатов. Показано, что электрические (проводимость), тепловые (теплопроводность), оптические (поглощение) и реологические (вязкость) свойства порошков и суспензий таких частиц могут найти свое объяснение, если предположить что при размалывании поверхность частиц графитизируется. Указаны другие области применения построенной модели в технике и технологии.

**Введение.** Частицы алмазов размером в 100 нм и более получают уже несколько десятилетий [1]. Однако получить более мелкие частицы долгое время не удавалось. При получении алмазных частиц детонационным синтезом частицы размером менее 10 нм выделялись [2], но их доля была чрезвычайно мала. Алмазы же размером более 100 нм дальнейшему дроблению ультразвуком не поддавались. Малые частицы алмаза удалось получить Е. Осаве [3]. Они были получены в шаровой мельнице при размалывании калиброванными шарами  $ZrO_2$  (рис. 1). На рисунке показано, как при ударе шарами оксида циркония радиуса  $R$  алмазная частицы радиуса  $r$  раскалывается, а часть ее поверхности графитизируется.

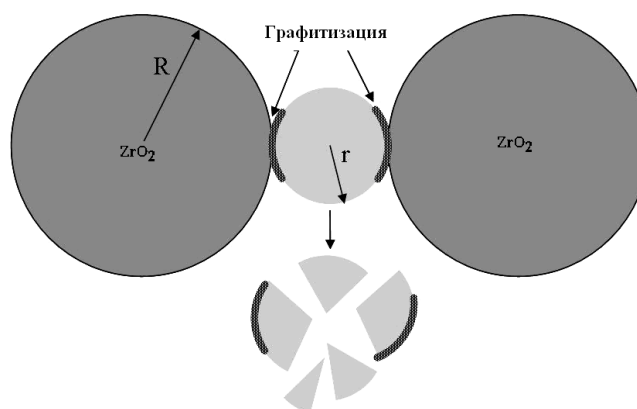


Рис. 1. Размалывание алмазной частицы  
(темная полоса – графитизированная область)

Полученные частицы имели очень узкое распределение по размеру с максимумом в области 4 нм. То, что частицы – алмаз, было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и по рамановским спектрам [3].

Однако водная суспензия полученных таким образом частиц имела густой черный цвет, но, как известно, и вода, и алмаз в видимой области спектра прозрачны. Высушенный порошок оставлял при трении по бумаге следы, подобные тем, которые оставляет графит. Выяснилось, что суспензия имеет аномально высокую вязкость [4]. Порошок, полученный в результате высушивания такой суспензии, показал необычные свойства теплопроводности [5]. Все эти обнаруженные оптические, трибологические, реологические и тепловые свойства суспензий и порошков наноалмазных частиц были объяснены на основе гипотезы – при ударах поверхность частиц графитизируется [4, 6].

### 1. Математическое моделирование процесса графитизации

Процесс графитизации поверхности частицы представляется как появление на ней множества дефектов, образующих в совокупности графитиподобную фазу. В реализуемой модели дефект представляется кругом (пятном) с определенным отношением его радиуса к радиусу частицы, которая считается шарообразной. При увеличении числа дефектов происходит их слияние в сложные иррегулярные структуры. Хотя задача не является дискретной задачей обработки графов, удобно воспользоваться математической терминологией теории графов [7] и называть множество соединенных пятен «компонентой связности».

Численное моделирование реализовано при помощи специализированной программы, созданной в среде Borland C++ Builder. Структурная схема программы представлена на рисунке 2.

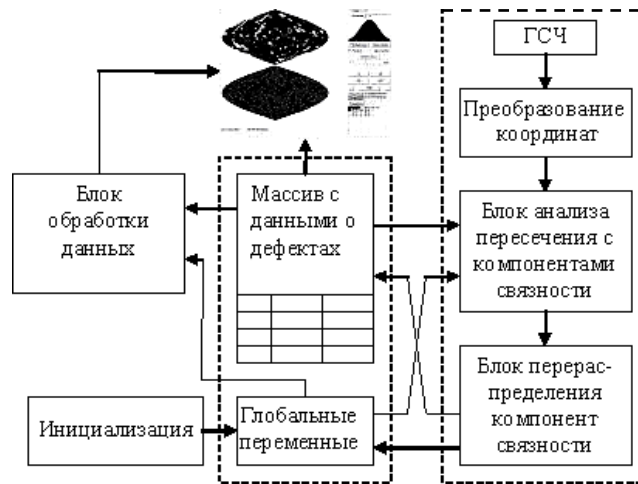


Рис. 2. Структурная схема программы моделирования

Постановка задачи требует от программы следующих возможностей:

- хранение массива, содержащего информацию о пятнах;
- отнесение каждого пятна к какой-либо одной связной графитизированной области (пусть даже состоящей из него одного), к одной компоненте связности;
- размещение нового пятна на поверхности сферы (частицы) случайным образом;
- поиск для нового пятна уже существующих пятен, с которыми оно имеет области пересечения;
- обработка перераспределения компонент связности, вызванного слиянием нового пятна с ранее существующими пятнами;
- визуализация поля пятен (дефектов);
- отображение необходимых для анализа параметров совокупности пятен и компонент связности в текущий момент.

Чтобы отразить возможность покрытия различными пятнами одной и той же области частицы, введено понятие «глубина пятна (дефекта)». Программа позволяет вычислять доли площадей с различной глубиной дефектов и строить соответствующие им гистограммы.

В массиве хранятся полярные координаты пятна, его радиус, номер компоненты связности к которой относится пятно (дефект). Ввиду небольшого количества пятен (порядка тысяч) их хранение организовано с помощью обыкновенного массива. Использование специализированных алгоритмов оптимизации (прежде всего хеширования по координатам) может быть реализовано в случае «утяжеления» задачи, решаемой программой.

Размещение нового пятна реализовано с помощью используемого по умолчанию в среде Borland C++ Builder генератора псевдослучайных чисел с равномерным распределением и последующей нормировкой в полярных координатах. Перед началом работы программы имеется возможность настройки таких параметров эксперимента, как задание констант в распределении Гаусса, которому подчиняются случайным образом задаваемые радиусы пятен. Важнейшим из них является отношение наиболее вероятного радиуса пятна (дефекта)  $r$  к радиусу сферы (частицы)  $R$ . Размещаются пятна с радиусами  $r$ , лежащими в пределах от 0 до  $2r_0$  ( $r_0$  – это наиболее вероятный радиус пятна). Функция, задающая описываемое распределение  $p(r)$ , имеет вид:

$$p(r) = \begin{cases} \alpha \cdot \exp\left(-\frac{(r/R - r_0/R)^2}{2\sigma^2}\right), & 0 < r < 2r_0; \\ 0, & r \geq 2r_0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\sigma$  – дисперсия; параметр  $\alpha$  определяется нормировкой.

После добавления нового пятна производится последовательное сканирование массива на предмет нахождения уже имеющихся пятен, с которыми у нового пятна будет перекрытие. В результате, если пятно не граничит с уже существующими пятнами, оно выделяется в отдельную компоненту связности. Если оно граничит с пятнами, принадлежащими лишь к одной компоненте связности, то ему приписывается номер этой компоненты, и оно считается включенным в нее. В случае, когда новое пятно попадает сразу на несколько

компонент связности, происходит их объединение. При этом всем пятнам, принадлежащим соединяемым компонентам, присваивается номер, равный наименьшему из номеров этих компонент связности.

Для ускорения процесса проведения моделирования программа позволяет размещать на сфере (частице) заданное число пятен одновременно. Этот параметр моделирования называем «шагом дискретизации».

## 2. Обсуждение результатов

**2.1. Соответствие свойств модели и экспериментальных результатов.** Как было указано ранее, суспензия из наночастиц алмаза не поглощала бы так, как поглощают реальные образцы [4, 8]. Поэтому и было сделано предположение о появлении в ходе дробления частиц на их поверхности графитоподобной фазы [4]. Глубина и распределение по поверхности графитизированных зон, естественно, влияет на характер поглощения.

Принципиальным является наличие единой связной графитоподобной структуры, равномерно охватывающей практически всю поверхность частицы. Появление этой структуры соответствует в нашей терминологии возникновению «протекания» [9, 10]. В этом случае могут иметь место синхронные колебания электронов графитоподобной фазы вдоль поверхности частицы (плазмон), что в конечном итоге приводит к увеличению поглощения.

Наличие связной графитизированной области является условием корректного использования модели двухслойной частицы, которая применяется для основных расчетов оптических свойств суспензий [8, 11]. Результаты расчетов поглощения для двухслойной частицы с алмазоподобным ядром и графитизированным поверхностным слоем иллюстрирует рисунок 3. Результаты этих расчетов в видимой области подтверждены экспериментально [11].

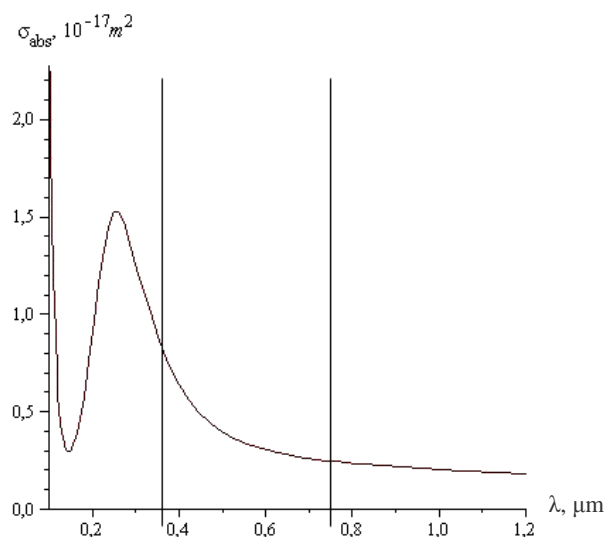


Рис. 3. Зависимость сечения поглощения наноалмазной частицы в предположении, что ее поверхность подверглась графитизации (вертикальными линиями отмечены границы видимого диапазона)

Таким образом, на основе предполагаемой модели удастся объяснить черный цвет суспензии наноалмазных частиц размером 4 нм.

Наличие графитизированного слоя приводит к возможности превращения каждой частицы в диполь в результате сноса зарядов течением [4]. Это позволяет объяснить аномально высокую вязкость суспензии наноалмазных частиц [6]. Очевидно, что наличие графитизированной поверхности объясняет и появление следов при трении высушенного порошка по бумаге. Необычные свойства теплопроводности порошка также могут быть объяснены в рамках двухслойной модели [5].

**2.2. Порог протекания.** В данной математической модели не найдено такого четкого признака наступления протекания, как, например, появление пути по ребрам решетки из одной точки в другую [9, 10]. Программная реализация алгоритма анализа поверхности с дефектами на наличие или отсутствие протекания оказывается, соответственно, неоднозначной. Поэтому решение о наступлении протекания в текущий момент принимается, основываясь на визуализации поля дефектов. Для этого программа отображает частицу, используя синусоидальную проекцию.

На рисунке 4 представлены результаты моделирования. Верхняя часть изображения – развертка частицы, на которой цветами выделяются различные компоненты связности. Нижняя – карта глубин дефектов (чем больше глубина дефекта в данной точке, тем более оттенок близок к красному). Ситуация,

которая при проведении многократных наблюдений считалась предшествующей наступлению протекания, приведена на рисунке 4, а; ситуация, в которой считалось, что протекание только что наступило, – на рисунке 4, б.

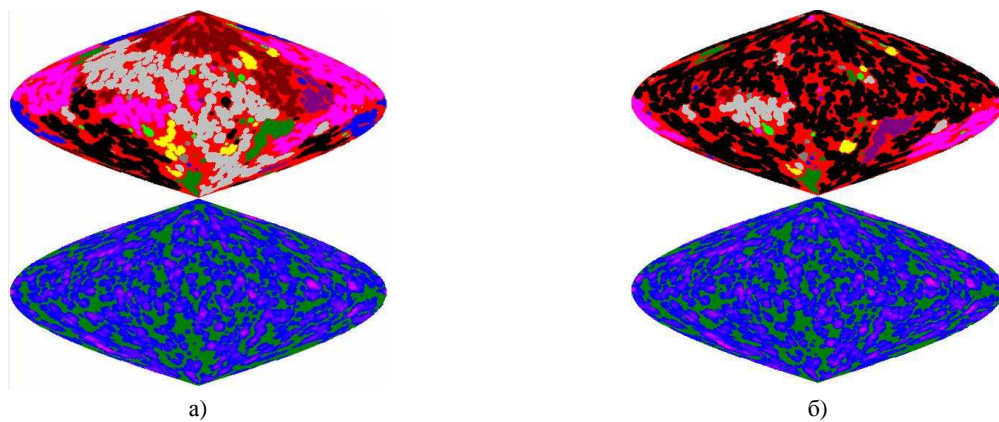


Рис. 4. Результаты моделирования:

а – размещено 1520 дефектов

(насчитывается четыре крупных компоненты связности и еще несколько более мелких; протекания нет; доля площади, на которую было размещено пять и более пятен, составляет менее одного процента);

б – размещено 1600 дефектов;

(компоненты связности соединились; протекание наступило; карта глубин дефектов практически не изменилась)

Количество дефектов (пятен) на частице, приведенной на этих рисунках, составляет около полутора тысяч. В то же время разность числа дефектов для ситуаций с протеканием (см. рис. 4, б) и без (см. рис. 4, а) около ста. Ошибка не может быть больше 10 % для данной серии экспериментов с соответствующим шагом дискретизации. Далее уменьшать погрешность было бы превышением точности хотя бы из-за таких допущений модели, как круговая форма пятна и сферическая формы частицы.

Результаты отслеживания наблюдателем момента наступления протекания по 30 наблюдениям для каждой точки представлены на рисунке 5.

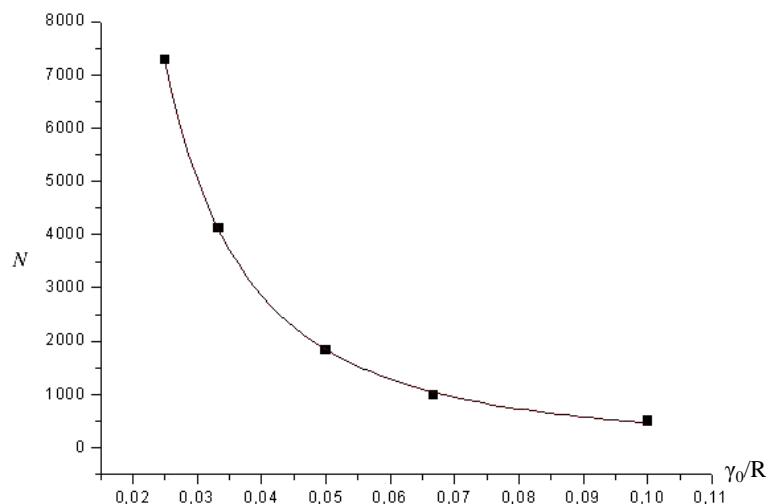


Рис. 5. Зависимость числа дефектов  $N$ , соответствующего случаю наступления порога протекания, от отношения наиболее вероятного радиуса дефекта  $r_0$  к радиусу частицы  $R$  (каждая точка получена по 30 визуализациям)

График подтверждает тот факт, что количество дефектов, необходимое для возникновения протекания  $N_p$ , зависит от  $r_0/R$  как обратный квадрат для быстро затухающего ( $\sigma \ll r_0/R$ ) распределения Гаусса:

$$N_p \sim \left( \frac{r_0}{R} \right)^{-2}. \quad (2)$$

Этот результат должен быть соотнесен с временем обработки в мельнице.

Еще одним параметром, который вычисляет и отображает программа, является доля площади, занятой дефектами. Программа производит подсчет площадей, на которых размещено 1, 2, 3 и более пятен

(дефектов), с последующим построением гистограммы. В дополнение к таким площадям вычисляется величина (рабочее название «мнимая площадь»), равная сумме общей площади размещенных дефектов без учета их пересечения. Отношение этой величины к площади всей частицы может быть, к примеру, больше единицы, если размещено достаточно большое количество дефектов.

Общим для всех наблюдений является то, что на момент наступления протекания доля поверхности, покрытая дефектами, близка к 0,7. Это верно при различных параметрах  $r_0$  и  $\sigma$  в формуле (1). Для данной модели величина 0,7 имеет такой же смысл, как и известные величины порогов протекания для различных решеток. Отметим, что число 0,7 близко к значению величины порога протекания решетки с 3 связями каждого атома. В момент наступления протекания доли площадей поверхности, на которые были размещены различные количества дефектов, устойчиво повторяются вне зависимости от параметров распределения, что подтверждают гистограммы глубин дефектов. Доля площади с глубиной дефекта, равной 1, составляет в среднем 35 %; глубиной дефекта, равной 2, – 20 %; равной 3 – 10 %. Доля площади с глубиной дефектов более трех составляет не более 5 %. Очевидно, что глубина проникновения дефектов внутрь частицы определяет возможность ее дробления. Особенно это относится к агрегатам алмазных наночастиц.

**Выводы.** Представленная математическая модель позволяет достаточно полно согласовать оптические (черный цвет), реологические (аномально высокую вязкость) свойства суспензии наноалмазов размером 4 нм в воде, а также трибологические (следы при трении) и тепловые (теплопроводность) свойства порошков, полученных из таких суспензий. Однако предложенная модель имеет и более широкую область применения. Она применима везде, где эффект достигается в результате «точечного» воздействия. Широко распространенными технологиями, основанными на таком воздействии, являются напыление и, в частности, окраска напылением. Например, при окраске «наступление протекания» соответствует фактически достижению окрашивания при минимальном расходе красящего вещества. Гистограмма «площадей с различной глубиной проникновения дефектов» может характеризовать неравномерность нанесенного покрытия. Таким образом, рассмотренная модель, несомненно, будет полезна технологам различных специальностей.

Авторы признательны А.Я. Вулю – инициатору данной работы. Благодарим М.Л. Хейфеца за рекомендацию применять предложенную модель к процессам формирования покрытий.

Авторы выражают благодарность участникам семинара (лаборатория физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за обсуждение результатов работы.

Работа поддержана Программой Президиума Российской академии наук и Российского агентства по науке и инновациям (контракты 02.513.11.3213 и 2007-3-2.3-07-02-005), а также Российским фондом фундаментальных исследований (грант 06-08-00944). С.В. Коняхин поддержан стипендией ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Минск: Белорус. наука, 2005. – 359 с.
2. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В.Ю. Долматов. – СПб.: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
3. Osawa, E. Disintegration and purification of crude aggregates of detonation nanodiamonds – a few remarks on nano methodology / E. Osawa // Dieter Gruen, Olga A. Shenderova, Alexander Ya. Vul' (Eds.) Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, Springer, Utrecht, The Netherlands, 2005. – P. 231 – 240.
4. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particle / E.D. Eidelman [et al.] // Diamond and Relat. Mater. – 2005. – V. 14. – P. 1765 – 1769.
5. Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит – алмаз при высоких давлениях и температурах / И.Е. Богомазов [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – С. 940 – 944.
6. Correlation between viscosity and absorption of electromagnetic waves in an aqueous UNCD suspension / E.D. Eidelman [et al.] // Diamond and Relat. Mater. – 2007. – V. 16. – P. 2023 – 2028.
7. Татт, У. Теория графов / У. Татт. – М.: Мир, 1988. – 424 с.
8. Eidelman, E.D. Light Absorption and Viscosity of stable suspension of single ultrananocrystalline diamonds made by milling / E.D. Eidelman, S.V. Konyakhin // 9th International Conference on Electromagnetic and Light Scattering by Non-Spherical Particles (ELS9) St.-Petersburg, June 2006. – P. 43 – 45.
9. Эфрос, А.Л. Физика и геометрия беспорядка / А.Л. Эфрос. – М.: УРСС, 1994. – 183 с.
10. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
11. Fujii, M. Optical extinction properties of carbon onions prepared from diamond nanoparticles / M. Fujii, S. Hayashi, S. Tomita // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 66. – P. 245424-1 – 245424-7.

Поступила 14.06.2008